

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-356517

(43)Date of publication of application : 10.12.1992

(51)Int.Cl. C08G 18/00
C08G 18/08
C08J 9/02
// C08J 9/30
(C08G 18/00
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 03-155152 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 30.05.1991 (72)Inventor : KUMAGAI YASUSHI
BAN SACHIRO
SASAYA YUICHI

(30)Priority

Priority number : 02144164 Priority date : 31.05.1990 Priority country : JP

(54) COMPOSITION FOR FORMING FOAMED POLYURETHANE AND MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lightweight foamed polyurethane having a uniform density distribution by mixing an organic polyisocyanate with a specified active hydrogen component and a dehydrating agent, uniformly dispersing an inert gas in the mixture by agitation, and curing the mixture.

CONSTITUTION: An organic polyisocyanate component (A) (e.g. 2,6-tolylene diisocyanate) is mixed with an active hydrogen component (B) comprising a high-molecular weight polyol (e.g. castor oil) and a low-molecular weight polyol (e.g. glycerol) and at least 1 pt.wt., per 100 pts.wt. component B, dehydrating agent (C) to produce a polyurethane foam-forming composition for mechanical froth foaming. An inert gas (e.g. carbon dioxide) is uniformly dispersed in this composition by mechanical agitation, and the obtained mixture is poured into a mold and cured to obtain a polyurethane foam molding. This molding is good in machinability, lowly warps after cutting, and can be desirably used as the material of a model

or the like.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-26115

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)3月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/65	NE Y			
	NET			
	18/00	NG R		
C 0 8 J 9/30	C F F			
	9/32	C F F		

請求項の数7(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-155152	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成3年(1991)5月30日	(72) 発明者	熊谷 康 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平4-356517	(72) 発明者	伴 祐郎 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(43) 公開日	平成4年(1992)12月10日	(72) 発明者	笹谷 裕一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-144164		
(32) 優先日	平2(1990)5月31日		
(33) 優先権主張国	日本(J P)		
		審査官	橋本 榮和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡ポリウレタン形成用組成物および成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 有機ポリイソシアネート成分、

(2) ヒドロキシシル値20~250の高分子量ポリオール(A₁)とヒドロキシシル値300~1000の低高分子量ポリオール(A₂)を5~50:50~95の重量比率でなる活性水素成分並びに、

(3) 活性水素成分100重量部あたり、1重量部以下の脱水剤(B)、

からなり、実質的に発泡剤を含有しないことを特徴とするモデル材料作成のためのメカニカルフロス発泡用ポリウレタンフォーム形成性組成物。

【請求項2】 (1) 有機ポリイソシアネート成分、

(2) 芳香族ポリアミン(A₃)とヒドロキシシル値30~800のポリオール(A₄)を30~99.9:0.1~7.0の重量比率でなる活性水素成分並びに、

(3) 活性水素成分100重量部あたり、1重量部以下の脱水剤(B)、

からなり、実質的に発泡剤を含有しないことを特徴とするモデル材料作成のためのメカニカルフロス発泡用ポリウレタンフォーム形成性組成物。

【請求項3】 活性水素成分100重量部あたり、3重量部以上の有機中空球(C)をさらに含有させる請求項1または2記載の形成性組成物。

【請求項4】 有機中空球(C)が予め有機ポリイソシアネート成分に含有されている請求項3記載の形成性組成物。

【請求項5】 活性水素成分100重量部あたり、2重量部以上のポリオキシアルキレン-ポリシロキサン系界面活性剤(D)、および/またはカルボン酸の金属塩(E₁)、および/またはカルボン酸のアミド(E₂)をさ

らに含有させる請求項1～4のいずれか記載の組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれか記載の組成物を、機械的攪拌により不活性ガスを実質上均一に分散させて硬化せしめることを特徴とするモデル材料作成用ポリウレタンフォーム成形品の製造法。

【請求項7】請求項1～5のいずれか記載の組成物を、機械的攪拌により不活性ガスを実質上均一に分散させて硬化せしめることを特徴とするモデル材料作成用ポリウレタンフォーム成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、密度分布のかたよりのない軽量で均一な発泡ポリウレタン形成用組成物、およびこの組成物を硬化せしめた発泡ポリウレタン成形品、並びにその製造法に関する。更に詳しくは、切削加工性が良く、加工後のそり変形の少ないモデル用材料に適した発泡ポリウレタン形成用組成物および発泡ポリウレタン成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、マイクロバルーンと発泡剤をもちいて、密度分布の少ない硬質ポリウレタンフォームを製造する技術がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ここで得られた硬質ポリウレタンフォームは、密度分布が不均一で、モデル用材料とした場合加工後のそり変形が避けられなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、密度分布の偏りのない、軽量で均一な発泡ポリウレタン形成用組成物およびこの組成物を硬化せしめてなる成形品および製造法について検討を重ねた結果、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、

(1) 有機ポリイソシアネート成分、

(2) ヒドロキシル価20～250の高分子量ポリオール(A₁)とヒドロキシル価300～1000の低分子量ポリオール(A₂)を5～50:50～95の重量比率でなる活性水素成分並びに、

(3) 活性水素成分100重量部あたり、1重量部以下の脱水剤(B)、からなり、実質的に発泡剤を含有しないことを特徴とするモデル材料作成のためのメカニカルフロス発泡用ポリウレタンフォーム形成性組成物、および

(1) 有機ポリイソシアネート成分、

(2) 芳香族ポリアミン(A₃)とヒドロキシル価30～800のポリオール(A₄)を30～99.9:0.1～70の重量比率でなる活性水素成分並びに、

(3) 活性水素成分100重量部あたり、1重量部以下の脱水剤(B)、からなり、実質的に発泡剤を含有しないことを特徴とするモデル材料作成のためのメカニカル

フロス発泡用ポリウレタンフォーム形成性組成物、該組成物からのモデル材料作成用ポリウレタン成形品および該成形品の製造法に関するものである。

【0006】本発明において使用する有機ポリイソシアネートとしては従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。このようなポリイソシアネートとしては、炭素数(NCO基中の炭素を除く)8～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)が含まれる。

【0007】このようなポリイソシアネートの具体例としては1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-およびまたは2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、ジフェニルメタン-2,4'-およびまたは4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート[粗製ジアミノフェニルメタン(ホルムアルデヒドと芳香族アミン(たとえばアニリン)との縮合物生成物、あるいはジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5～20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物)をホスゲン化して得られるイソシアネート化合物]、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルホルホルイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、リンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアネートエチル)4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレートなどの脂環式ポリイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ポリイソシアネート；変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのウレタン変性ポリイソシアネートおよびこれらの2種以上の混合物

[たとえば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用]があげられる。ウ

レタン変性ポリイソシアネート〔過剰のポリイソシアネート（TDI、MDIなど）とポリオールとを反応させて得られる遊離イソシアネート含有プレポリマー〕の製造に用いるポリオールとしては、当量が30～200のポリオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール；トリメチロールプロパン、グリセリンなどのトリオール；ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの高官能ポリオール；およびこれらのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド）付加物があげられる。これらのうちで好ましいものは官能基数2～3のものである。上記ウレタン変性ポリイソシアネートおよびプレポリマーのイソシアネート当量は通常130～280、好ましくは145～230のものである。これらのうちで好ましいものは芳香族ジイソシアネートであり、とくに好ましいものは2,4-および2,6-TDIおよびこれらの異性体の混合物、粗製TDI、4,4'-および2,4'-MDIおよびこれらの異性体の混合物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネート類より誘導されるウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基を含有する変性ポリイソシアネート類である。これらの中で、最も好ましいのはポリメチレンポリフェニルイソシアネートである。

【0008】本発明において、該高分子ポリオール（A）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ひまし油類、およびその他のポリオールが挙げられる。

【0009】上記ポリエーテルポリオールとしては、少なくとも2個（好ましくは2～8個）の活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドが付加した構造のものが挙げられる。活性水素含有化合物としては、多価アルコール（2～8価のもの、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグリコシド、ジグリセリン、ソルビトール、グルコース、ショ糖など）、多価フェノール（ピロガロール、ハイドロキノ、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フェノールとホルムアルデヒドの縮合物など）、アミン類（アンモニア；モノー、ジー、およびトリエタノールアミン、モノー、ジー、およびトリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類；メチルアミンなどのアルキルモノアミン類；エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどのC₂～C₆アルキレンジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのポリアルキレンポリアミン類など）が挙げられる。好ましくは、2～3価のアルコールである。

【0010】アルキレンオキサイドとしては、エチレン

オキサイド（以下EOと略記）、プロピレンオキサイド（以下POと略記）、1,2-, 2,3-, 1,3-または1,4-ブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等、およびこれらの2種以上の併用（ブロックおよび／またはランダム付加）が挙げられる。好ましいのはPOおよびPOとEOの併用（全アルキレンオキサイド中のEO含量は好ましくは25重量%以下）である。

【0011】ポリエーテルポリオールの具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールおよびグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖などの多価アルコールのPO付加物が挙げられる。

【0012】上記ポリエステルポリオールとしては、ポリカルボン酸とポリオールからの縮合ポリエステルポリオール、およびラクトン開環重合によるラクトンポリエステルポリオールが挙げられる。縮合ポリエステルポリオールにおいて使われるポリカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などの脂肪族ジカルボン酸（無水物）、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。好ましくは、アジピン酸、無水フタル酸、および、テレフタル酸である。ポリオールとしては、前記ポリエーテルポリオールの項で説明した多価アルコール及びそのアルキレンオキサイド低モル（通常1～3モル）付加物が挙げられる。好ましくは、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールおよびジエチレングリコールである。縮合ポリエステルポリオールの具体例としては、ポリ（1,4-ブタンジオールアジベイト）、ポリ（1,4-ブタンジオールテレフタレート）、ポリ（ジエチレングリコール）テレフタレートが挙げられる。

【0013】ラクトンポリエステルポリオールにおいて使われるラクトンとしてはε-カプロラクトン、δ-バレロラクトンが挙げられる。好ましくは、ε-カプロラクトンである。ラクトンポリエステルポリオールの例としては、ポリε-カプロラクトンポリオールが挙げられる。

【0014】上記ひまし油類としては、ひまし油、硬化ひまし油、および、そのアルキレンオキサイド（EO、POなど）低モル（1～3モル）付加物が挙げられ、好ましくは、ひまし油である。

【0015】その他のポリオールとしては、ポリブタジエンポリオール、水酸基含有ビニル重合体（アクリル系ポリオール例えば特開昭58-57413号および57414号公報記載のもの）、エチレン性不飽和単量体で変性された重合体ポリオールなどが挙げられる。

【0016】高分子量ポリオール（A）のうちで好ましいのは、ポリエーテルポリオールおよび、ひまし油であり、特に好ましくは、ひまし油である。高分子量ポリオール（A）のヒドロキシ価は通常20～250であり、

好ましくは、50～200である。

【0017】該低分子量ポリオール（A₂）としては、多価アルコール（ポリエーテルポリオールの項に記載した多価アルコールのうち3～8価のもの、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグリコシド、ジグリセリン、ソルビトール、ショ糖など）またはそのアルキレンオキサイド付加物（通常1～10モル）およびアミノアルコール（ポリエーテルポリオールの項に記載したアミン類、またはそのアルキレンオキサイド付加物（通常1～8モル））が挙げられる。

【0018】低分子量ポリオール（A₂）のうち好ましくは、3～8価の多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましくは、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールのアルキレンオキサイド付加物である。低分子量ポリオール（A₂）のヒドロキシル価は通常300～1000であり、好ましくは350～600である。

【0019】該芳香族ポリアミン（A₃）としては、特開昭63-145320号公報記載のアミンが挙げられる。このような芳香族ポリアミン（A₃）としては、核置換アルキル基を有する芳香族ポリアミン、核非置換芳香族ポリアミン、及び核置換電子吸引基を有する芳香族ポリアミンが挙げられる。

【0020】このような芳香族ポリアミンの具体例としては次のものが挙げられる。核置換アルキル基を有する芳香族ポリアミンとしては、2,4-および2,6-ジアミノトルエン、1,3-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、2,4-ジアミノメシチレン、ジエチルトリエンジアミン、1,3,5-トリエチル-2,6-ジアミノベンゼン、3,5,3',5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびその類似物が挙げられる。核非置換芳香族ポリアミンとしては、1,2-, 1,3-および1,4-フェニレンジアミン、ナフチレン-1,5-ジアミン、2,4'-および4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ポリフェニルポリメチレンポリアミン（アニリン-ホルムアルデヒド縮合物）、およびその類似物が挙げられる。核置換電子吸引基を有する芳香族ポリアミンとしては、2-クロル-1,4-フェニレンジアミン、2,5-ジクロル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジブromo-ジフェニルメタン、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）スルホン、4,4'-メチレンビス（2-ブromoアニリン）、4-アミノフェニル-2-クロロアニリン、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,5-ジメチルチオ-2,4-および2,6-トルエンジアミン、および、その類似物が挙げられる。

【0021】また、N-アルキル基を有する芳香族第2級ポリアミンとしては、4,4'-ジ（メチルアミノ）-ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチル-アミノ-4-アミノ

ベンゼンが挙げられる。これらの芳香族ポリアミンは単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0022】これらの（A₃）のうちで好ましくは、2,4-および2,6-ジアミノトルエン、ジエチルトリエンジアミン、2-クロル-1,4-フェニレンジアミン、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,5-ジメチルチオ-2,4-および2,6-トルエンジアミンである。

【0023】該ポリオール（A₄）としては、高分子量ポリオール（A₁）および/または低分子量ポリオール（A₂）に挙げたポリオールを使用することができる。

【0024】ポリオール（A₄）のうち好ましくは、多価アルコール（ポリエーテルポリオールの項に記載した多価アルコールのうち2～8価のもの、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグリコシド、ジグリセリン、ソルビトール、グルコース、ショ糖など）またはそのアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。特に好ましくは、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールのアルキレンオキサイド付加物である。

【0025】ポリオール（A₄）のヒドロキシル価は通常30～800であり、好ましくは、50～600である。

【0026】該脱水剤（B）としては、中性またはアルカリ性の脱水剤が好ましい。例えば、元素周期律表の第II、IIIおよびIV属に属する金属の水酸化物、酸化物あるいは塩類を挙げることができる。さらに具体的に例えば、水酸化バリウム、酸化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、ゼオライト（アルミノケイ酸ナトリウム）が挙げられる。（B）の粒径は通常0.1～50μmである。

【0027】該有機中空球（C）としては、熱可塑性樹脂および/または熱硬化性樹脂からなり、大きさ10～500μmで、かさ比重0.01～0.35gr/cm³の独立気泡球状体を挙げるることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂等が挙げられ、熱硬化樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。例えば、熱可塑性樹脂中空体としては、サラマイクロスフェア（ダウコーニング社製ポリ塩化ビニリデン樹脂中空体）、マツモトマイクロスフェアF-80ED（松本油脂製薬社製ポリアクリロニトリル樹脂中空体）などが挙げられ、熱硬化性樹脂中空体としては、フェノリックマイクロナール（ユニオンカーバイド社製フェノール樹脂中空体）、エコスフェアEP（エマーソンアンドカミング社製エポキシ樹脂中空体）、エコスフェアVF-O（エマーソンアンドカミング社製尿素樹脂中空体）などが挙げられる。好ましくは、マツモ

トマイクロスフェア およびフェノリックマイクロバルーンである。

【0028】該ポリオキシアルキレンーポリシロキサン系界面活性剤(D)としては、通常のウレタンフォーム製造時に使われる製泡剤が挙げられる。製泡剤のなかでも比較的製泡力の強い軟質スラブフォーム用製泡剤や硬質フォーム用製泡剤が好ましい。軟質フォーム用製泡剤の具体例としては、SH-190(トーレシリコン社製製泡剤) L-520、SZ-1127(日本ユニカー社製製泡剤)などが挙げられる。硬質フォーム用製泡剤としては、SH-193、SH-195(トーレシリコン社製製泡剤) L-5420、SZ-1627、SZ-1931(日本ユニカー社製製泡剤)などが挙げられる。特に好ましくは、SH-190、SZ-1627である。

【0029】また、本発明の組成物にはカルボン酸の金属塩(E)および/またはカルボン酸のアミド(E₂)を含有させることができる。

【0030】上記カルボン酸の金属塩(E)としては、12~20個の炭素原子を有する脂肪酸と第II族の金属との塩が挙げられる。この脂肪酸としては、直鎖または分岐鎖、飽和または不飽和のものであってもよく、たとえば、トール油酸、リノール酸、アビエチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミスチリン酸などが挙げられる。好ましくは、リノール酸、ステアリン酸である。これらの酸と塩を形成しうる第II族の金属としては、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウムが挙げられる。好ましくは、カルシウム、亜鉛である。カルボン酸の金属塩(E)としては、オレイン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、リノール酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウムが挙げられる。好ましくは、ステアリン酸カルシウム、リノール酸亜鉛である。

【0031】上記カルボン酸のアミド(E₂)としては、12~20個の炭素原子を有するカルボン酸と、1~5個の炭素原子を有するモノーまたはジアミンとからなるアミドが挙げられる。このカルボン酸としては、(E₁)に使用した脂肪酸を使うことができる。好ましくは、ステアリン酸、ダイマー酸である。アミン類としては、アンモニア、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンが挙げられる。好ましくは、モノエタノールアミン、エチレンジアミンである。カルボン酸のアミド(E₂)の具体例としては、ステアリルアミド、エチレンジアミンステアリルアミド、オレイン酸モノエタノールアミドであり、好ましくは、エチレンジアミンステアリルアミド、オレイン酸モノエタノールアミドである。

【0032】ポリオールを含む活性水素含有化合物と有機ポリイソシアネートの割合は種々変えることができるが、活性水素含有化合物の活性水素含有基と有機ポリイソシアネートのNCO基の当量比は通常1.0:0.5~1.

0:1.5、好ましくは1.0:0.9~1.0:1.1である。また、NCO基の割合を上記より多くすれば(当量比でいえば1.0:1.5~1.0:50)、ポリイソシアネートフォームを製造することもできる。

【0033】高分子量ポリオール(A₁)と低分子量ポリオール(A₂)の比率は、活性水素成分100重量部あたり、(A₁)は通常5~50部、好ましくは、15~40部、(A₂)は通常50~95部、好ましくは、60~85部である。

【0034】高分子量ポリオール(A₁)の比率が大きい場合には、得られる発泡ポリウレタン成形品はやわらかくなり、モデル材料として必要な硬さが得られない。一方、低分子量ポリオール(A₂)の比率が大きい場合には、得られる発泡ポリウレタン成形品は硬く、もろいものとなり、モデル材料にした場合、切削加工がしにくくなる。

【0035】芳香族ポリアミン(A₃)とポリオール(A₂)の比率は、活性水素成分100重量部あたり、(A₃)は、通常通常30~100部、好ましくは、40~80部、(A₄)は通常0.1~70部、好ましくは、20~60部である。

【0036】芳香族ポリアミン(A₃)はイソシアネートとの反応において、水とイソシアネートとの反応性よりも大きく、発泡しにくいことが知られている。本発明においても、芳香族ポリアミン(A₃)を併用することにより、相対的に水との反応が押さえられ、ポリオール(A₂)単体の場合よりも、密度分布のかたよりのない均一な発泡ポリウレタン成形品が得られる。(A₃)が30重量部より少ない場合には、(A₃)が水とイソシアネートとの反応の触媒として作用し、発泡して不均一になりやすい。

【0037】脱水剤(B)の量は、ポリオール100重量部あたり、通常1重量部以上であり、好ましくは、2~8重量部である。脱水剤(B)が1重量部未満では吸湿により発泡ポリウレタン成形品に発泡現象が起き、得られた発泡ポリウレタン成形品の密度分布が不均一になりやすい。また8重量部を超えると、脱水効果は8重量部を使用した場合と変わらないが、切削加工性が悪くなる。

【0038】有機中空球(C)の量は、ポリオール100重量部あたり、通常3重量部以上であり、好ましくは5~20重量部である。有機中空球(C)が3重量部未満では硬化した発泡ポリウレタン成形品の密度分布が不均一になりやすく、20重量部を超えると著しく組成物の粘度を増加させ、オークスキサーによる混合攪拌が困難になり、その結果、均質な成形品が得られない。

【0039】ポリオキシアルキレンーポリシロキサン系界面活性剤(D)の量は、活性水素成分100重量部あたり、通常2重量部以上であり、好ましくは、3~10重量部である。界面活性剤(D)が2重量部未満では、

分散させた不活性ガスが十分に組成物内に保持されず、その結果、所望の密度が得られにくい。10重量部を超えると、発泡ポリウレタン成形品の表面にブリードがおりやすくなる。

【0040】カルボン酸の金属塩（E₁）および／またはカルボン酸のアミド（E₂）の量は、ポリオール100重量部あたり、通常2重量部以上であり、好ましくは、4～10重量部である。（E₁）および／または（E₂）が2重量部未満では、モデル材料にした場合の切削加工性を悪くし、10重量部を超えると、発泡ポリウレタン成形品の表面にブリードしやすくなる。

【0041】本発明においてはポリウレタンおよび／またはポリウレタン反応に通常使用される触媒（たとえばアミン系触媒（トリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデセン-7）、錫系触媒（オクチル酸第1スズ、ジブチルチンジラウレートなど）、その他の金属触媒（オクチル酸鉛など））を使用することができる。触媒の量は、反応混合物の重量に基づいて、たとえば約0.001～約5%用いられる。

【0042】本発明における不活性ガスの組成物中への分散は、メカニカルフロス発泡法と呼ばれる方法、すなわち、たとえばオクスミキサー（連続的にガスを混入させるのに適したミキサーである。）のような高いせん断力をもつミキサーを用いて、有機ポリイソシアネート成分とポリオール成分等からなる液相中に不活性ガスを混入させることによりおこなわれる。その他、バッチ方式で不活性ガスを混入させるには、ホーバルトミキサーなどを用いて行うことができる。

【0043】本発明の不活性ガスは、有機ポリイソシアネート成分やポリオール成分とは反応せず、大気圧下-30℃で液体でないガスが挙げられる。好ましくは、空気、窒素、炭酸ガスである。組成物中の不活性ガスの体積含有率は、通常10～70%であり、好ましくは、20～60%である。成形品の密度は、通常0.3～1.0gr/cm³であり、好ましくは、0.4～0.95gr/cm³、さらに好ましくは、0.4～0.8gr/cm³である。

【0044】さらに、有機中空球（C）を予め有機ポリイソシアネート成分に含有させて成形すると、発泡現象が抑えられ、その結果、密度分布は均一になり、より均一な発泡ポリウレタン成形品が得られる。

【0045】本発明において必要により、着色剤（染料、顔料）、可塑剤、増量剤、充填剤、難燃剤、老化防止剤、抗酸化剤などの添加剤も使用することができる。

【0046】本発明のポリウレタン形成用組成物の製造方法は従来と同じでよく、例えば「ポリウレタン」（1960年積書店発行）や「ポリウレタンズ：ケミストリー・アンド・テクノロジー、パートIケミストリー」（1962年インターサイエンス・パブリシャーズ社発行）に記載の方法で行うことができる。ワンショット法、プレポリ

マー法（準プレポリマー法）のいずれも適用でき、また両者の併用（たとえばポリメチレンポリフェニルイソシアネートとプレポリマーの併用）も用いることができる。プレポリマーの遊離イソシアネート基含量は通常10～40%、好ましくは15～35%、特に好ましくは、20～30%である。

【0047】本発明の成形品を製造する方法としては、下記の如くである。高分子量ポリオール（A₁）、低分子量ポリオール（A₂）、脱水剤（B）および必要により界面活性剤（D）を、予め均一に混合する。オクスミキサーまたはホーバルトミキサーを用いて、この混合物と有機中空球（C）を含む有機ポリイソシアネートに不活性ガスを均一に分散させた後、金型内に注入する。金型内で硬化後脱型し、発泡ポリウレタン成形品を得る。

【0048】オクスミキサーによる攪拌の場合は、上記組成物10～20L/分（温度20～40℃）に対し、不活性ガス2～10 NL/分（圧力4～10KGCM²G）を混入させることが望ましい。また、ホーバルトミキサーによる攪拌の場合は、30～80rpmの回転数で、通常3～10分の攪拌が望ましい。本方法により低密度化でき、さらに、密度分布を小さくすることができる。攪拌時間が20秒以下の場合は、密度分布が不均一になりやすく、その結果、そり変形しやすくなる。

【0049】本発明のポリウレタンフォーム成形品は、モデル材料として適しており、マスターモデル、デザインモデル、NCテープ確認用モデル、ならいモデル等に使われる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

実施例1

グリセリン9.2部にPO308部を付加重合させた分子量400のポリエーテルポリオール（I）80部、ひまし油20部、フェノリックマイクロバルーンBJO-0840（ユニオンカーバイド社製有機中空球）8部、ステアリン酸カルシウム5部、酸化カルシウム3部、シリコーンSH-193（トーレスシリコーン社製整泡剤）4部からなるブレックスに、ミリオネートMR-200（日本ポリウレタン工業社製粗製MDI、NCO含量30.5%）95部を加えた後、ホーバルトミキサーにより、60rpmのスピードで5分間攪拌した。次にこのようにして得られた発泡ポリウレタン形成用組成物を型温35～40℃に調整した鉄製モールド（縦20×横30×高さ5cm）に注入し、ふたを閉じ、モールド内で硬化させた。攪拌から1時間経過した後、脱型し、発泡ポリウレタン成形品を得た。得られた成形品について、密度分布とNCフライス盤で切削加工した後のそり変形度を測定した。密度分布は、ポリウレタンフォーム

成形品を5mm厚みにスライスして、各々の密度を測定し、その最大値と最小値の差から求めた。切削加工後の反り変形度は20×20×5cmのサンプルを図1に示す形状に切削加工し、その前後の変位を図2に示す位置で測定することにより求めた。成形品の性能を表1に示す。この時のNCフライス盤での切削条件は以下の通りである。

NCフライス盤の種類： 菊川鉄工社製CNCルーター
NCE-23-1F

バイトの種類： ポールエンドミル（Φ12
超綱）

加工条件： 18,000rpm（回転数）

2,000mm/min（送り速度）

2mm（切込み量）

40mm（最大切込み深さ）

【0051】実施例2

ソルビトール182部にPO568部を付加重合させた分子量750のポリエーテルポリオール（II）75部、グリセリン92部にPO908部を付加重合させた分子量1000のポリエーテルポリオール（III）25部、サランマイクロスフェアXD-7051（ダウケミカル社製有機中空球）5部、ステアリン酸亜鉛8部、半水石膏（硫酸カルシウム）4部、シリコンL-520（日本ユニカー社製整泡剤）3部からなるブレミックスに、ミリオネート143L（日本ポリウレタン工業製変性MDI、NCO含量26%）115部を加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0052】実施例3

ペンタエリスリトール136部にPO419部を付加重合させた分子量555のポリエーテルポリオール（IV）75部、ひまし油25部、フェノリックマイクロバルーンBJO-0930（ユニオンカーバイド社製有機中空球）7部、エチレンジアミンジステアリルアミド6部、モレキュラーシーブズ3A（ユニオン昭和社製ゼオライト）2部、シリコンSH-190（トーレスシリコン社製整泡剤）5部からなるブレミックスに、ミリオネートMR-100（日本ポリウレタン工業社製粗製MDI、NCO含量30.5%）88部を加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0053】実施例4

グリセリン92部にPO388部を付加重合させた分子量480のポリエーテルポリオール（V）80部、プロピレングリコール76部にPO926部を付加重合させた分子量1000のポリエーテルポリオール（VI）20部、サランマイクロスフェアXD-70515部、オレイン酸モノエタノールアミド8部、塩化カルシウム5部、シリコンSZ-1627（日本ユニカー社製整泡剤）5部からなるブレミックスに、TDI-80（三井

日曹化学社製トリレンジイソシアネート）とひまし油とから合成したプレポリマー（NCO含量28%、VII）85部を加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0054】実施例5

フェノリックマイクロバルーンBJO-09305部を予め、ミリオネートMR-20095部に加え、80℃で2時間減圧下に混合した有機ポリイソシアネートと有機中空球混合物を、ポリエーテルポリオール（I）80部、ひまし油20部、ステアリン酸カルシウム5部、酸化カルシウム3部、シリコンSH-1934部からなるブレミックスに加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0055】実施例6

2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン40部、グリセリン92部にPO508部を付加重合させた分子量600のポリエーテルポリオール（VII）60部、硫酸カルシウム6部、シリコンSZ-16278部からなるブレミックスに、プレポリマー（VIII）85部を加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0056】実施例7

マツモトマイクロスフェアF-80ED（松本油脂製薬社製有機中空球）3部を予め水添MDI97部に加え、100℃で1時間減圧下に混合したものを有機イソシアネート成分とし、ジエチルトリエンジアミン60部、ペンタエリスリトール136部にPO864部を付加重合させた分子量1000のポリエーテルポリオール（IX）40部、硫酸カルシウム7部からなるブレミックスに加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0057】実施例8

3,5-ジメチルチオ-2,4-および-2,6-トルエンジアミン80部、ポリエーテルポリオール（VIII）20部、ゼオライト5部、シリコンSH-19010部からなるブレミックスに、ミリオネートMR-200120部を加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0058】実施例9

ポリエーテルポリオール（I）80部、ひまし油20部、ステアリン酸カルシウム5部、酸化カルシウム3部、シリコンSH-1934部からなるブレミックスに、ミリオネートMR-20095部を加え、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。成形品の性能を表1に示す。

【0059】比較例1～4

実施例1から酸化カルシウムのみを除いたものを比較例1とし、実施例7から硫酸カルシウムのみを除いたもの

を比較例2とし、実施例9から酸化カルシウムのみを除いたものを比較例3とし、実施例1と同様な方法により発泡ポリウレタン成形品を作成した。また、実施例1のホーバルトミキサーによる攪拌時間を20秒間に短縮し、不活性ガスの分散を抑制して成形したものを比較例4とした。得られた発泡ポリウレタン成形品の密度分布と切削加工後のそり変形度を表1に示す。

【0060】実施例1～8は、比較例1～4に比べて、密度分布は0.10gr/m³以下（最大値と最小値の差）と小

さい。そり変形度も16/100～24/100mm（2の位置）と小さく、優れている。実施例9は比較例3に比べて、密度分布もそり変形度も小さく、優れている。しかし、これに有機中空球（C）をさらに加えた実施例11に比べて、密度分布もそり変形度も大きく、有機中空球（C）の添加が、均質性を向上しそり変形を低減する効果があることを示している。

【0061】

【表1】

		密度分布 (注1)			そり変形度 (注2)		
		最 大 値	最 小 値	最 大 小 の 差	位 置 1	位 置 2	位 置 3
実 施 例	1	0.71	0.67	0.04	2	18	4
	2	0.58	0.51	0.07	3	24	2
	3	0.68	0.64	0.04	0	20	3
	4	0.62	0.54	0.08	2	22	1
	5	0.63	0.60	0.03	3	16	0
	6	0.89	0.79	0.10	3	23	5
	7	0.65	0.55	0.10	6	24	2
	8	0.88	0.79	0.09	4	26	3
	9	0.92	0.82	0.10	5	28	3
比 較 例	1	0.80	0.65	0.15	4	35	6
	2	0.63	0.45	0.18	7	38	4
	3	0.99	0.78	0.21	2	37	5
	4	0.98	0.86	0.12	6	32	2

（注1）密度分布の数字はgr/cm³を表す。

（注2）そり変形度の数字は×0.01mmを表す。

【0062】

【発明の効果】本発明により、密度分布が均一で軽量の発泡ポリウレタン成形品を得ることができる。本発明では、従来のポリウレタンフォーム成形品のような発泡剤発泡による成形品内部での密度分布の発生をさけるとともに、密度分布の均一な成形品が得られる。従って、切削加工後のそり変形を著しく低減することができる。また、切削性も改善されるため、モデル用材料等の用途に

著しい有用性を発揮する。

【図面の簡単な説明】

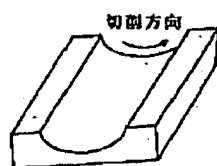
【図1】NCフライス盤での切削加工性評価時の試験片の斜視図である。矢印は切削方向を示す。

【図2】切削加工前後の変位を測定する位置を示す斜視図である。図の中の番号は、表1のそり変形度を測定した位置番号に対応する。

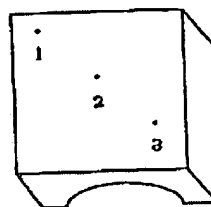
【符号の説明】

1, 2, 3…反り変形度の測定位置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
COBK 7/22				
COL 75/00	NGE			
//(COBG 18/00				
101:00)				
COL 75:04				

(56)参考文献 特開 昭57-66953 (J P, A)
 特公 昭48-41024 (J P, B 1)
 JOURNAL OF CELLULAR
 PLASTICS, 11~61 (1975-11
 /12) (米) P. 317-322